

低偏析技术的发展

张玉妥^{1,2} 陈波² 刘奎² 李殿中² 李依依²

1 沈阳理工大学材料科学与工程学院 沈阳 110159

2 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要 本研究将低偏析技术扩展应用到火电大轴用 30Cr2Ni4MoV 钢、核电蒸发器传热管用 690 合金以及核燃料用铀合金。通过解剖 3 支百吨常压电弧炉熔炼的 30Cr2Ni4MoV 钢锭,发现控制微量元素 O、Al 含量可以显著减少偏析。研究了 690 合金、U-6Nb 合金与高碳 U 的凝固行为, S、N 扩大了 690 合金的凝固温度区间,并且 S 的影响大于 N 的影响;通过控制微量元素 S、N 含量可使 690 合金组织中成分均匀。在具有放射性元素的 U-6Nb 合金和高碳 U 中,计算了 U-6Nb 的凝固温度区间为 183 °C;在高碳 U 中,当 C 含量由 0.010% 增加到 0.030% 时,其凝固温度区间由 40 °C 增加到了 75 °C;C 扩大了高碳 U 的凝固温度区间。U-6Nb 合金和高碳 U 的凝固偏析严重,采用低偏析技术控制 U-6Nb 合金中的 C、N、O 含量及高碳 U 中 C、O 含量,达到了减轻凝固偏析的效果。表明低偏析技术具有普适性。

关键词 偏析, 低偏析技术, 微量元素, 凝固区间

中图分类号

文章编号 0412-1961(2017) x-xx-x

Development of Low Segregation Technology

ZHANG Yutuo^{1,2}, CHEN Bo², LIU Kui², LI Dianzhong², LI Yiyi²

1 College of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China

2 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Correspondent: LI Yiyi, professor, Tel: (024)23971975, E-mail: yyli@imr.ac.cn

Manuscript received 2016-07-20, in revised form 2016-11-11

ABSTRACT The minor element in alloy greatly aggravate the segregation of main elements and formation of harmful phase, resulting the deterioration of mechanical properties. Low segregation

收稿日期 2016-07-20 定稿日期 2016-11-11

作者简介 张玉妥, 女, 1966 年生, 教授, 博士

通讯作者 李依依, yyli@imr.ac.cn, 主要从事金属材料与制备工艺研究

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00312

technology was pioneered by Prof. Shi Changxu and co-workers in the early eighties. The technology is to control the content of minor element, such as P, Si, B and Zr, to lower the solidification segregation in the superalloy. The working temperature and mechanical properties of superalloy can be increased greatly by using the low segregation technology. A series of alloys, such as M17 and GH738 with low segregation and excellent properties, had been developed. This study extends low segregation technology to 30Cr2Ni4MoV steel of large shaft for thermal power equipment, 690 alloy for steam generator tube in nuclear power plant, and uranium alloy for nuclear fuel. The solidification and segregation behaviour in the 30Cr2Ni4MoV steel was investigated, it is found that the minor elements of O and Al are the essential for the formation of serious solidification segregation in the steel. Moreover, the solidification behavior of 690 alloy has been studied. S and N increases solidification interval, and the effect of S is greater than that of N. The solidification segregation of 690 alloy can alleviate by controlling the contents of the S and N. Finally, the solidification temperature interval of high carbon uranium is calculated. With the carbon content increasing from 0.010% to 0.030%, the solidification interval is from 40 °C to 75 °C. Thus, for the radioactive-uranium alloys, minor elements show segregation to some extent in the residual liquids of final solidification zone. The minor elements in U-6Nb alloy are C, N and O. For uranium with high carbon content, the minor elements are C and O.

KEY WORDS segregation, low segregation technology, minor element, solidification interval

在合金的凝固过程中, 由于各组元在液相和固相中的化学位不同, 使得析出固相的成分不同于周围液相, 因而固相的析出将导致周围液相成分的变化并在液相和固相内造成成分的不均匀, 即偏析^[1,2]。二元或多元合金, 即使是单质晶体也或多或少地存在杂质元素, 由于凝固过程中的热力学和动力学原因, 凝固过程中产生偏析。偏析造成材料组织与性能的不均匀, 直接影响产品质量, 特别是韧性、塑性和抗腐蚀性下降。一般来说, 合金化程度越高, 偏析越严重。高温合金由于合金化程度高而极易产生成分偏析, 随着合金化程度的提高, 凝固过程中成分偏析加剧, 成为高温合金进一步发展的主要障碍。师昌绪等^[3~10]深入研究高温合金凝固过程, 首先发现了偏析规律, 并提出了低偏析技术^[11,12]。采用低偏析技术不仅可以提高高温合金使用温度, 而且发展了一系列综合性能优异的新合金^[13~19]。本研究将低偏析技术扩展应用到火电大轴用 30Cr2Ni4MoV 钢、核电蒸发器传热管用 690 合金以及核燃料用铀合金。

1 低偏析技术^[1~11]

溶质再分配是凝固过程研究的核心问题之一, 其决定着凝固组织中成分的均匀性。描述凝固

过程中溶质再分配的关键参数是溶质分配系数。平衡溶质分配系数 k_0 是在给定的温度下，平衡固相溶质浓度 w_S 与液相溶质浓度 w_L 之比^[1,2]，即：

$$k_0 = \frac{w_S}{w_L} \tag{1}$$

偏析是二元或多元合金凝固组织中的主要伴随现象，通常被看作是凝固缺陷，通过控制合金成分和工艺因素可以减轻偏析。可用偏析系数 η 来描述合金中元素的偏析程度^[2]：

$$\eta = |1 - k_0| \tag{2}$$

把式(1)带入式(2)，得：

$$\eta = |1 - k_0| = \left| 1 - \frac{w_S}{w_L} \right| = \frac{|w_L - w_S|}{w_L} = \frac{|\Delta w|}{w_L} \tag{3}$$

根据上式可知，一定温度下，相图上液相线与固相线之间的水平距离越大，即成分区间 $|\Delta w|$ 值越大，液相线与固相线之间的垂直距离即合金凝固温度区间 ΔT ($\Delta T = T_L - T_S$ ， T_L 为合金的液相线， T_S 为合金的固相线)也越大，则偏析系数 η 大，其偏析也愈加严重，如图 1 所示。合金的凝固偏析程度，首先取决于合金固相线和液相线的相对位置，固、液相线间的温度区间越大，偏析越严重。控制合金凝固温度区间是减轻合金凝固偏析的有效途径，因此，通过控制合金成分特别是微量元素的含量，以减小合金的凝固温度范围。

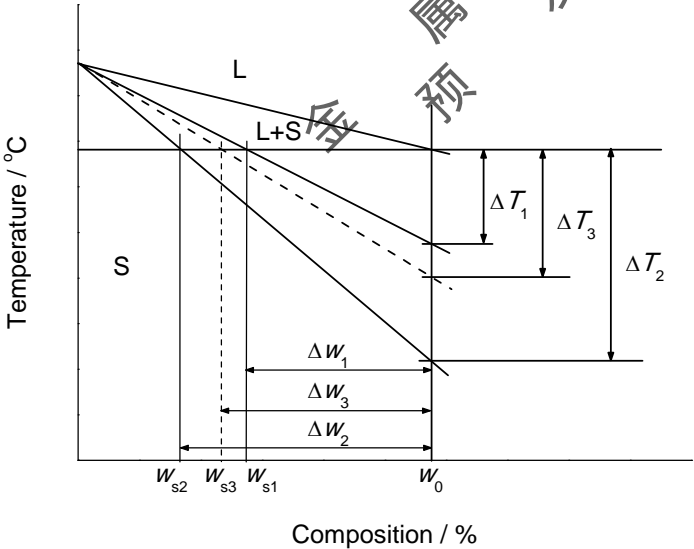


图 1 多元合金凝固区间示意图

Fig.1 Schematic diagram showing alloy solidification interval (ΔT_1 , Δw_1 —the equilibrium

solidus-liquidus temperature interval and composition range; ΔT_2 , Δw_2 —the actual solidification temperature interval and composition range of alloy with minor element; ΔT_3 , Δw_3 —the solidification temperature interval and composition range of alloy by using low segregation technology)

铸造高温合金随着合金化程度的提高, 偏析愈加严重, 成为铸造高温合金进一步发展的主要障碍。师昌绪等^[3~10]开展高温合金凝固过程的机理研究。研究发现: 高温合金中微量元素 P、Zr、B、Si 不仅本身严重偏析, 导致终凝温度明显下降, 凝固温度区间扩大, 而且会加剧主合金元素的凝固偏析, 形成有害相, 恶化性能, 限制了铸造镍基高温合金的发展。因此, 发展高温合金就必须抑制这些微量元素的有害作用。低偏析的学术思想和技术路线是从微量元素入手, 采用金相探针法来捕捉微量元素在凝固过程中的行为, 通过严格控制某些微量元素, 减少合金凝固偏析, 称此为低偏析技术^[11,12], 并在此基础上研制开发出高性能的低偏析合金^[13~19]。

低偏析技术通过控制微量元素含量, 使合金的凝固温度区间变窄, 如图 1 所示, w_0 为合金的初始成分, w_{s1} 为平衡凝固时固相成分, w_{s2} 为考虑微量元素偏析实际凝固时固相成分, w_{s3} 为采用低偏析技术后合金实际凝固时固相成分。 ΔT_1 、 Δw_1 分别为平衡凝固时的温度区间和成分区间; ΔT_2 、 Δw_2 分别为考虑微量元素偏析实际凝固温度区间和成分区间; ΔT_3 、 Δw_3 分别为采用低偏析技术后合金实际凝固温度区间和成分区间。可见, 采用低偏析技术控制微量元素后, 液相线与固相线之间的水平距离和垂直距离减小, 合金的凝固温度区间变窄, 有利于减少合金的凝固偏析。

2 大钢锭 30Cr2Ni4MoV 的偏析

低偏析技术在真空熔炼的铸造和变形高温合金中都适用, 但能否在几十吨或数百吨常压熔炼的普通合金钢的大钢锭中适用, 是否能通过控制微量元素达到控制这种大钢锭偏析的目的尚不清楚。近年来, Li 等^[20,21]通过数十吨的合金钢锭实验发现 O 含量对偏析的影响, 进而熔炼 100 t 30Cr2Ni4MoV 钢锭, 发现控制钢锭中的全氧含量对控制偏析形成具有关键作用; 如果 O 含量低, 即使 S 含量较高也几乎不产生偏析; 反之, 如果 O 含量较高, 即使 S 含量很低也会产生偏析。

图 2^[20]为按企业原工艺生产的第一支 100t 30Cr2Ni4MoV 钢锭的解剖分析结果。可以观察到严重的轴线方向的中心缩孔疏松带, 其长度约 1700 mm, 占有效使用钢锭的 2/3。为此第二支钢锭通过采用少量 Al 脱氧, 全氧含量为 15×10^{-6} , 发现了轻微 A 偏析(A 偏析是指在钢锭轴心纵剖面两侧表现为一组或几组不连续的富集溶质或夹杂物的条带或通道, 由下往上向轴心方向倾斜, 且在钢锭上部较为明显^[22])缺陷, 底部没有发现负偏析缺陷, 如图 3a 所示。图 3a^[20]是第二支 100 t 30Cr2Ni4MoV 钢锭的低倍检验结果, 钢锭心部致密, 没有观察到孔洞缺陷。同时采用冒口强化保温, 基本消除了中心缩孔疏松缺陷, 在锭身位置仅存在两处直径 3 mm 的缺陷。由于 O 含

量仍然偏高，没有完全消除 A 偏析缺陷。因此，第三支钢锭采用真空碳脱氧方法熔炼，继续降低氧含量，全氧含量达到 12×10^{-6} ，获得的组织心部致密，无孔洞缺陷，无 A 偏析缺陷，超声检测未发现直径 3mm 的缺陷，如图 3b^[20]所示。

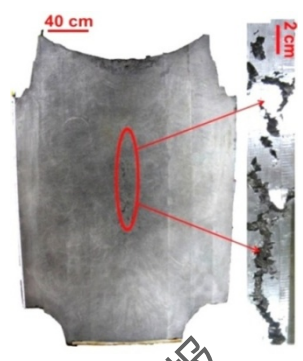


图 2 按原工艺生产的第一支 100t30Cr2Ni4MoV 钢锭^[20]

Fig.2 The first 100t 30Cr2Ni4MoV steel ingot produced by the original process^[20]

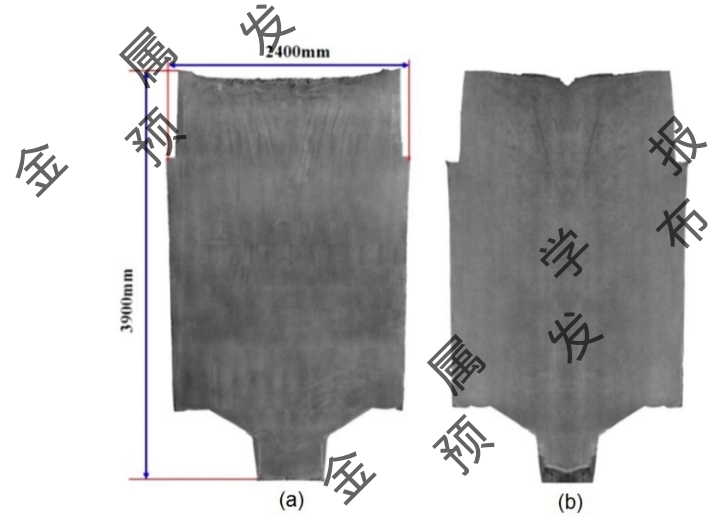


图 3 通过脱氧熔炼的第二支和第三支 100t30Cr2Ni4MoV 钢锭^[20]

Fig.3 The second and the third 100t30Cr2Ni4MoV steel ingot by deoxidization smelting^[20]

(a) $15 \times 10^{-6} \text{O}$ (b) $12 \times 10^{-6} \text{O}$

通过对 3 个百吨大钢锭的实物解剖和多尺度计算模拟^[21,22]，发现在广泛应用的钢种中，夹杂物是引起通道偏析的主要机制。这一研究突破了多年来冶金界普遍认为是经典自然对流理论。通道偏析起源于以氧化物为核心的夹杂物，一定数量和尺寸的夹杂物在糊状区聚集形成的浮力效应诱导了糊状区失稳，主导了通道偏析的形成。研究结果表明^[20]，通过控制全氧和氧化物含量，可以显著减少直至消除通道偏析，在大断面铸坯无法实现快速冷却的条件下，通过控氧纯净化冶炼和合理浇注，仍可以更有效控制偏析。

微量元素 O 是导致钢锭宏观偏析的主要元素,低氧、低铝是解决偏析问题的有效途径,低偏析技术同样适用于百吨级的低合金钢系列。

3 核电蒸发器传热管用 690 合金的凝固偏析

690 合金具有优异的耐应力腐蚀开裂性能,被广泛用于制作核电站蒸汽发生器传热管。690 合金含有约 30% (质量分数)的 Cr 及一定量的 S、N 等元素,给冶炼超纯净、均质的合金带来诸多困难。研究者^[23,24]对 690 合金的凝固偏析进行了系统研究,发现微量元素 S、N 是导致凝固偏析产生有害相析出以及影响 690 合金热加工性能和耐蚀性能的主要原因。

3.1 S、N 对 690 合金凝固温度的影响

不同 S 和 N 含量 690 合金凝固行为如图 4^[23]所示。可以看出, S、N 对 690 合金的初凝温度几乎没有影响,约为 1390 °C。但是 S 和 N 对终凝温度影响较大。S 从 0.001% (质量分数,下同)增加到 0.046%,凝固温度区间增大 50 °C。N 从 0.001%增加到 0.043%,凝固温度区间增大 15 °C。当 N 含量为 0.043%时,合金的终凝温度降为 1345 °C,凝固温度区间为 45 °C。当 S 含量为 0.046%时,合金的终凝温度降为 1310 °C,凝固温度区间为 80 °C。比较而言, S 对 690 合金终凝温度的影响大于 N。

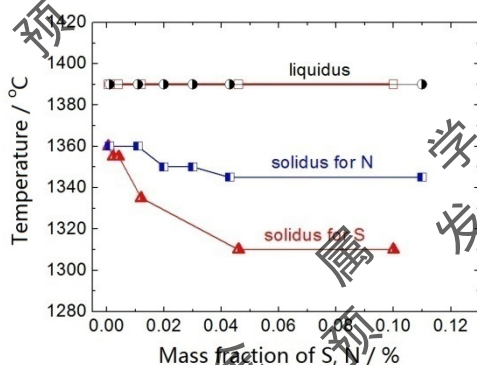


图 4 S、N 含量对 690 合金凝固温度的影响^[23]

Fig.4 Effect of S and N content on solidification temperature^[23]

3.2 690 合金的凝固偏析

图 5^[23]为不同 S 含量的 690 合金 1310 °C 等温凝固组织。从图 5a 和 b 可以看出, S 含量较低时, 690 合金组织中无共晶; 而 S 含量较高的合金中出现 CrS/ γ 共晶(图 5c 和 d)。这是由于随着合金中的 S 含量升高, 终凝区 S 元素聚集程度显著增加。由于液相中低熔点相聚集, 引起终凝温度下降, 导致低熔点共晶组织增多。

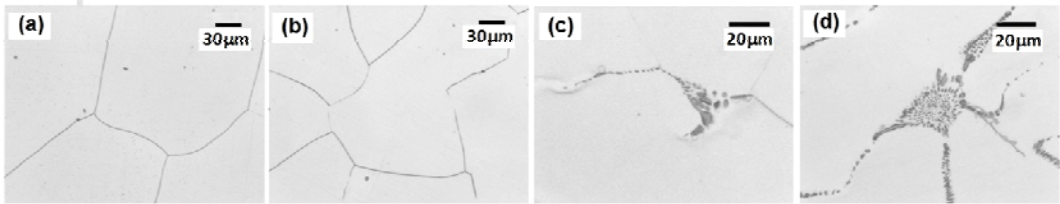


图 5 不同 S 含量时 690 合金 1310 °C 等温凝固组织^[23]

Fig.5 Isothermal solidification microstructure of 690 alloy with different S contents quenched at 1310 °C
[23]

(a) $30 \times 10^{-6} \text{S}$ (b) $50 \times 10^{-6} \text{S}$ (c) $100 \times 10^{-6} \text{S}$ (d) $1200 \times 10^{-6} \text{S}$

高 Cr 含量的 690 合金在凝固过程容易产生严重的 Cr 偏析，析出有害相。图 6^[23]给出不同 N 含量 690 合金(S 含量为 6×10^{-6}) 在 1355 °C 温度等温凝固条件下，合金元素在残余液相中的凝固富集结果。可见，即使 S 含量很低，2 种 N 含量的 690 合金都存在有强烈的 Cr、Ti 偏析。晶界处残余液相中不仅存在 Cr、Ti 凝固正偏析，S、N 也产生了明显的富集，同时还析出了细小的(Cr, Ti)S 或 CrS 等有害相。

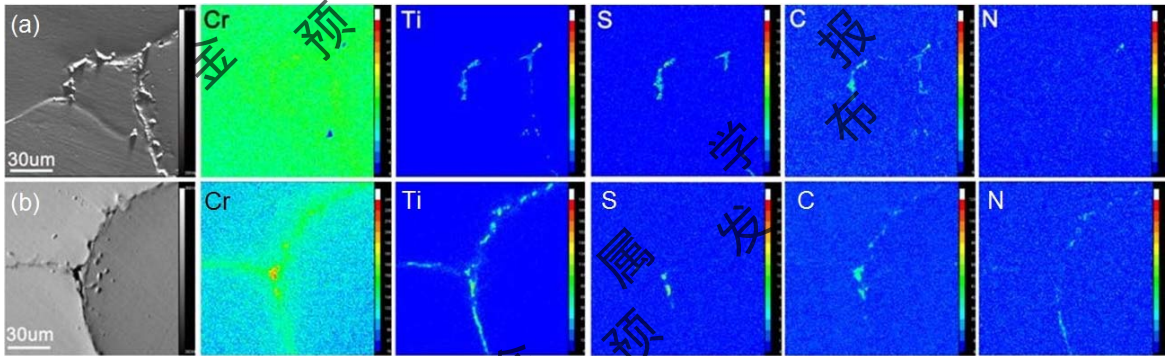


图 6 不同 N 含量 690 合金在 1355°C 等温凝固样品中 Cr、Ti、S、C、N 在残余液相中的分布^[23]
Fig.6 SEM images and qualitative elemental mapping images of Cr, Ti, S, C and N in the samples 690 alloys quenched at 1355 °C^[23]

(a) $10 \times 10^{-6} \text{N}$ (b) $200 \times 10^{-6} \text{N}$

研究者^[24~26]开发出一种 CaO 坩埚真空感应+保护气氛电渣重熔新技术，通过双联冶金技术实现了 690 合金 S、O 超纯净冶炼，3.5~8 t 容量的铸锭中 S 和 N 含量稳定地控制在 10×10^{-6} 以下。降低 S、N 含量后 690 合金凝固偏析显著减少，如图 7^[24]所示，控制 S、N 等微量元素含量，利用超纯净合金制备而成的传热管，其夹杂物水平优于国外传热管。

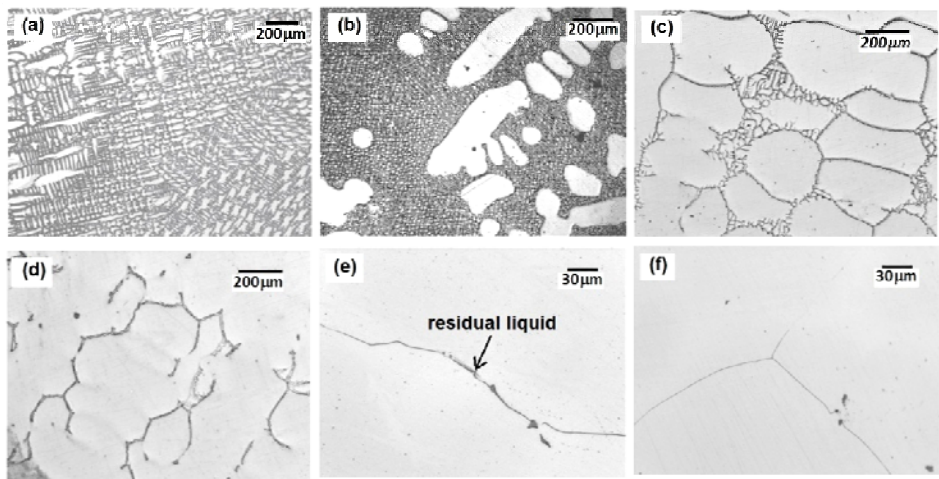


图 7 低偏析 690 合金(7×10^{-6} S、 10×10^{-6} N)不同温度下的凝固组织^[24]

Fig.7 Solidification microstructures of the 690 alloy with 7×10^{-6} S and 10×10^{-6} N quenched at different temperatures^[24]

(a) 1390 °C (b) 1385 °C (c) 1380 °C (d) 1375 °C (e) 1370 °C (f) 1365 °C

4 低偏析铌合金

由于金属 U、Nb 元素熔点、密度的差异较大，加之合金凝固温度区间较宽，造成 U-Nb 合金易形成 Nb 元素的偏析，特别是宏观偏析。图 8^[27]为 U-Nb 合金二元相图及合金凝固方式。可见，Nb 元素在枝晶间富集。图 9 为计算的 U-Nb 合金的平衡凝固温度。可以看出，随着 Nb 含量的增加，U-Nb 合金的凝固温度区间增大，其中 U-6Nb 合金的凝固温度区间为 183 °C。

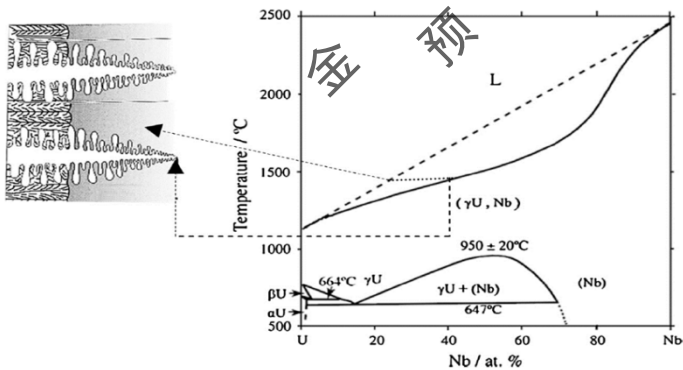


图 8 U-Nb 合金相图及合金凝固方式^[27]

Fig.8 U-Nb alloys phase diagram and solidification mode^[27]

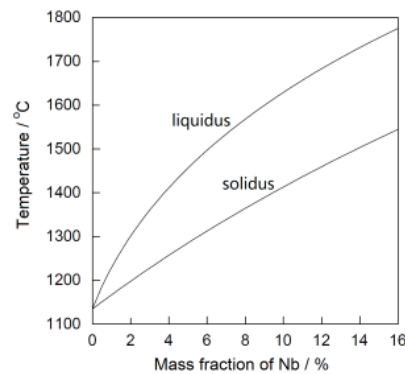


图 9 计算的 U-Nb 合金的液相线与固相线

Fig.9 Calculated equilibrium solidus and liquidus of U-Nb alloy

在U-6Nb合金铸锭中存在着枝晶偏析、带状偏析。图10a^[28]为干涉相衬像显示的U-6Nb合金枝晶结构，图10b^[28]为U-6Nb合金枝晶中心的夹杂物团簇结构，富Nb枝晶显示出高的衬度。U-6Nb合金凝固组织中存在U(N, C)及Nb₂C相。图10c^[28]为U-6Nb试样在抛光条件下金相显微镜的干涉相衬图像，显示氧化物颗粒处于U(N, C)/Nb₂C夹杂物团簇中心。

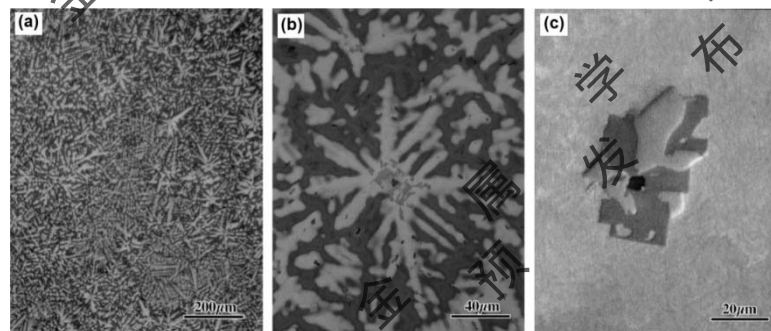


图 10 电弧炉熔炼 U-6Nb 合金铸态组织^[28]

Fig.10 Differential interference contrast (DIC) micrographs of arc-cast U-6Nb^[28]

(a) low magnification showing the dendritic structure

(b) higher magnification showing an inclusion cluster at the center of a dendrite

(c) an oxide particle in the center of a U(N, C)/Nb₂C inclusion cluster

U-6Nb合金具有宽的凝固温度区间(183 °C)，凝固过程中表现出较为明显的缩孔疏松，在终凝的缩孔中存在C、N、O等微量元素。铀钼合金要特别控制C、N、O的含量，可以获得成分较均匀的低偏析铀钼合金。

商业纯铀中主要杂质元素有 C、O、N、Fe、Si、Ni 等，其中 C 含量可达 100×10^{-6} 。采用高碳 U 进行终凝区分析，分析高碳 U 中影响偏析的微量元素。图 11 为计算的 U-C 合金的平衡凝固温度。可以看出，随着 C 含量的增加，U-C 合金的凝固温度区间增大。0.010%C 的 U 中，其凝固温度区间为 40 °C；0.030%C 的 U 其凝固温度区间为 75 °C。图 12 为高碳 U 终凝区枝晶组织，分析表明：高碳 U 终凝区为碳化物枝晶，如图 12a 所示。图 12b 为终凝区氧浓度分布，枝晶长大过程吸附大量的氧，即影响偏析的微量元素主要是碳和氧。

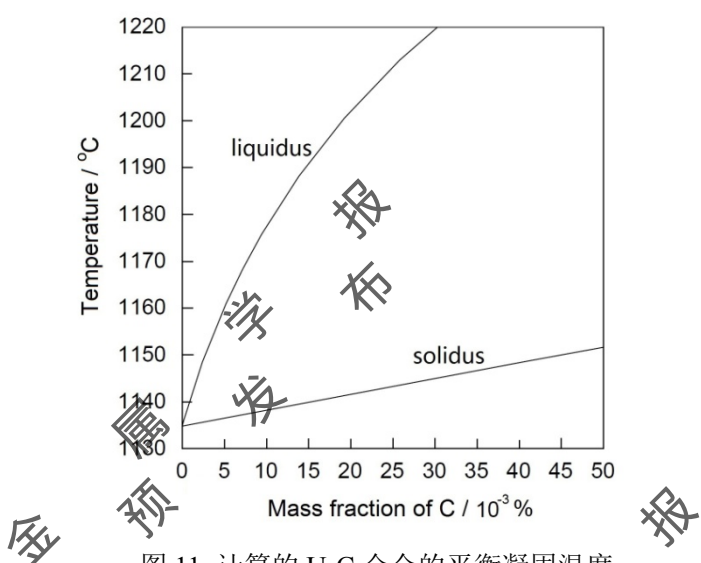


图 11 计算的 U-C 合金的平衡凝固温度

Fig.11 Calculated equilibrium solidus and liquidus of U-C alloy

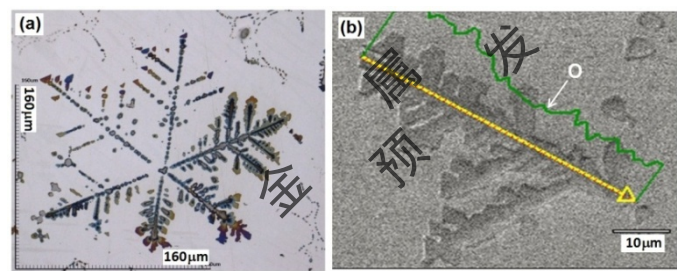


图 12 高碳 U 终凝区枝晶

Fig.12 Final solidification dendrite in high carbide U alloy

(a) carbide dendrites in the final solidification zone

(b) oxygen concentration distribution in the final solidification zone

5 结论

本工作将低偏析技术扩展到火电大轴用 30Cr2Ni4MoV 钢、核电蒸发器传热管用 690 合金以及核燃料用铀合金。30Cr2Ni4MoV 钢中控制微量元素 O、Al 含量，可以显著减少直至消除偏析。控制 690 合金中的微量元素 S、N，达到了成分和组织均匀。在具有放射性元素的 U-6Nb

合金和高碳 U 中低偏析技术同样有效。不同的合金中影响合金主元素偏析的微量元素不同, 30Cr2Ni4MoV 钢百吨大钢锭中为 O、Al; 690 高温合金中为 S、N; U-6Nb 合金中为 C、N、O; 在高碳 U 中为 C、O。低偏析技术具有普适性, 应该更广泛地在其它金属结构材料中进行分析研究, 找出不同合金中严重影响偏析的微量元素, 以获得高质量的低偏析材料, 对保证大工程装备的质量、运行安全与长寿命将具有极大的意义。

参考文献

- [1] Zhou Y H, Hu Z Q, Jie W Q, et al. Solidification Technology [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1998: 13
(周尧和, 胡壮麒, 介万奇等. 凝固技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1998: 13)
- [2] Chen P C, Zhu L S, Li Z. Principle of Materials Processing [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2001: 28, 29, 104, 254
(陈平昌, 朱六妹, 李 尊. 材料成形原理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2001: 28, 29, 104, 254)
- [3] Zhu Y X, Zhang S N, Xu L Y, et al. The influence of boron on porosity of cast Ni-base superalloys [J]. Acta Metall. Sin., 1985, 21: A1
(朱耀宵, 张顺南, 徐乐英等. 硼与镍基高温合金中的疏松 [J]. 金属学报, 1985, 21: A1)
- [4] Zhu H Q, Hu Z Q, Zhu Y X, et al. Effect of phosphorus on solidification process and segregation of directionally solidified IN738 superalloy [J]. Metall. Mater. Trans., 1995, 26B: 831
- [5] Zhang B D, Tong Y J, Zhang J Y, et al. Microstructure and solidification characteristics of M91 cast Ni-Base superalloy [J]. Acta Metall. Sin., 1990, 26: A438
(张炳大, 佟英杰, 张嘉媛等. M91 镍基铸造高温合金的组织 and 凝固特性 [J]. 金属学报, 1990, 26: A438)
- [6] Zhu Y X, Zhang S N, Zhang T X, et al. Superalloys 1992 [C]. Warrendale, PA: TMS, 1992: 145
- [7] Hu Z Q, Tang Y J, Zhang J S, et al. J. Mater. Eng., 1992, (S1): 95
(胡壮麒, 唐亚俊, 张济山等. 微量元素对定向凝固IN738合金的影响(基础研究) [J]. 材料工程, 1992, (S1): 95)
- [8] Li Y A, Tang Y J, Zhang J H, et al. Influence of Zr on the solidification behavior and stress rupture property of DZ38 superalloy [J]. Mater. Sci. Process, 1993, 7: 1

- [9] Zhu H Q, Tang Y J, Guo S R, et al. Effects of P, Zr and B on microstructure and segregation of directionally solidified IN738 superalloy [J]. Acta Metall. Sin., 1994, 30: A312
(朱洪群, 唐亚俊, 郭守仁等. P, Zr, B 对定向凝固 IN738 合金组织和偏析的影响 [J]. 金属学报, 1994, 30: A312)
- [10] Wang A C, Li Y Y, Li D F, et al. Effect of Nb and Ti contents on micro-segregation of J-90 alloy [J]. Acta Metall. Sin., 1995, 31: A216
(王安川, 李依依, 李冬法等. Nb, Ti 含量对 J-90 合金凝固偏析的影响 [J]. 金属学报, 1995, 31: A216)
- [11] Zhu Y X, Xu L Y, Zhao H E, et al. Formation of ($\gamma+\gamma'$) eutectic and control of σ -phase in a high Al-Ti cast Ni-base superalloy [J]. Acta Metall. Sin., 1986, 22: A93
(朱耀霄, 徐乐英, 赵洪恩等. 一种铸造镍基高温合金中($\gamma+\gamma'$)共晶的形成及 σ 相的控制 [J]. 金属学报, 1986, 22: A93)
- [12] Zhu Y X. Low segregation superalloys [J]. Trans. Metal Heat Treat., 1997, 18(3): 16
(朱耀霄. 低偏析高温合金 [J]. 金属热处理学报, 1997, 18(3): 16)
- [13] Xiao Y S, Lou L H, Tong Y J, et al. Solidification and segregation of a casting and low segregated superalloy [J]. Aviation Maint. Eng., 1997, (1): 25
(肖远松, 楼琅洪, 佟英杰等. 一种铸造低偏析高温合金的凝固偏析 [J]. 航空制造工程, 1997, (1): 25)
- [14] Shi C X, Zhong Z Y. Forty years of superalloy R&D in China [J]. Acta Metall. Sin., 1997, 33: 1
(师昌绪, 仲增墉. 中国高温合金 40 年 [J]. 金属学报, 1997, 33: 1)
- [15] Tan J, Ma L M, Liang G J, et al. Effect of trace element on the microsegregation in Cr-Ni-Mn-N austenitic steels [J]. Acta Metall. Sin., 1999, 35: 809
(谭 军, 马禄铭, 梁国军等. 微量元素对 Cr-Ni-Mn-N 奥氏体抗氢钢微观凝固偏析的影响 [J]. 金属学报, 1999, 35: 809)
- [16] Li X B. A corrosion-resistant hastelloy C-4 alloy with improved low segregation [J]. Mater. Protect., 2003, 36(5): 51
(李小波. 一种高性能低偏析耐蚀合金的研究 [J]. 材料保护, 2003, 36(5): 51)
- [17] Yu Z F, Zheng Z, Liu E Z, et al. Primary study of a new high strength and good hot corrosion resistance superalloy DZ68 with low segregation [J]. Acta Metall. Sin., 2007, 43: 653
(于忠锋, 郑 志, 刘恩泽等. 低偏析高强抗热腐蚀 DZ68 合金的初步研究 [J]. 金属学报,

2007, 43: 653)

- [18] Li X B, Zhu Y X. Chemical Equipment & Anticorrosion, 2003, 6(2): 74
(李小波, 朱耀宵. 提高耐蚀合金性能的新方法—低偏析法[J]. 化工设备与防腐蚀, 2003, 6(2): 74)
- [19] Guang X R, Zheng Z, Tong J, et al. Solidification and segregation of DZ68 nickel-base superalloy [J]. Chin. J. Nonferrous Metals, 2009, 19: 272
(管秀荣, 郑志, 佟健等. DZ68 镍基高温合金的凝固偏析 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19: 272)
- [20] Li D Z, Chen X Q, Fu P X, et al. Inclusion flotation-driven channel segregation in solidifying steels [J]. Nat. Commun., 2014, 5: 5572
- [21] Sang B G, Kang X H, Li D Z. A novel technique for reducing macrosegregation in heavy steel ingots [J]. J. Mater. Process. Technol., 2010, 210: 703
- [22] Flemings M C. Our understanding of macrosegregation: past and present [J]. ISIJ Inter., 2000, 40: 833
- [23] Jiang R, Chen B, Hao X C, et al. Micro-segregation and precipitation of alloy 690 during isothermal solidification: the role of nitrogen content [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2012, 28: 446
- [24] Jiang R, Chen B, Hao X C, et al. Effect of the melt superheating treatment on microstructures of alloy 690[J]. Chin. J. Mater. Res., 2012, 26: 78
(江荣, 陈波, 郝宪朝等. 熔体过热处理对 690 合金显微组织的影响 [J]. 材料研究学报, 2012, 26: 78)
- [25] Li S, Chen B, Ma Y C, et al. Effects of Nitrogen content on microstructure and mechanical property of alloy 690 [J]. Acta Metall. Sin., 2011, 47: 816
(李硕, 陈波, 马颖澈等. N 含量对 690 合金显微组织和室温力学性能的影响 [J]. 金属学报, 2011, 47: 816)
- [26] Gao M, Ma Y C, Zhao X J, et al. Carbon-deoxidization of VIM process [J]. Chin. J. Mater. Res., 2001, 15: 275
(高明, 马颖澈, 赵秀娟等. 真空感应熔炼中的碳脱氧 [J]. 材料研究学报, 2001, 15: 275)
- [27] Lopes D A, Restivo T A G, de Lima N B, et al. Gamma-phase homogenization and texture in U-7.5Nb-2.5Zr (Mulberry) alloy [J]. J. Nucl. Mater., 2014, 449: 23
- [28] Kelly A M, Field R D, Thoma D J. Metallographic preparation techniques for U-6 wt.%Nb [J]. J. Nucl. Mater., 2012, 429: 118